



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**STUDIUM REAKCÍ OZÓNU S POVRCHEM KOVOVÝCH
MATERIÁLŮ**

STUDY OF OZONE REACTIONS WITH THE SURFACE OF METALLIC MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Anežka Krzyžanková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1359/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Anežka Krzyžanková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Studium reakcí ozónu s povrchem kovových materiálů

Zadání bakalářské práce:

Cílem práce je stanovení závislostí heterogenního rozkladu ozonu na površích běžných konstrukčních materiálů. Detailní úkoly jsou následující:

1. Seznamte se s principy plazmochemické generace a s možnostmi technologických aplikací ozonu
2. Prostudujte možné reakční mechanismy homogenních a heterogenních procesů dekompozice ozonu
3. Naučte se pracovat s experimentálním zařízením pro měření dekompozice ozonu
4. Změřte závislosti dekompozice ozonu v trubkách z různých konstrukčních materiálů

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Anežka Krzyžanková
student(ka)

doc. Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na studium reakcí ozonu a kyslíku s povrchem kovových materiálů. Ozon podléhá samovolnému rozkladu, který je například ovlivněn zvýšenou teplotou nebo reakcemi s jinými látkami. Cílem je zjistit, jak rychle probíhá heterogenní rozklad nebo tvorba ozonu na různých površích kovových materiálů. V teoretické části jsou popsány vlastnosti ozonu, možnosti jeho využití, generace ozonu, metody stanovení koncentrace a vztah ozonu k pevným povrchům. V experimentální části je zkoumáno, jak se mění koncentrace ozonu v závislosti na reakčním čase při laboratorní teplotě, změně průtoku kyslíku a argonu při vyfukování a samotný rozklad na ocelovém, měděném a hliníkovém povrchu. Ozon generovaný z kyslíku se uzavřel v trubičce z kovového materiálu a nechal působit po určité reakční době. Po této době byl ozon vyfouknout různě velikými průtoky kyslíku. Koncentrace ozonu se sledovala pomocí absorpční spektrometrie. Ze získaných závislostí je patrné, že koncentrace ozonu klesá. V dalších experimentech se nechal ozon protékat trubičkami po dobu 5 min. Po této době byl do trubičky přiveden čistý kyslík a docházelo ke vzniku ozonu heterogenními reakcemi na povrchu. Byl sledován vliv reakčního času na vznik a zánik ozonu na površích. Nakonec byly provedena analýza povrchů pomocí skenovacího elektronového mikroskopu s prvkovou analýzou.

KLÍČOVÁ SLOVA

ozon, generace ozonu, heterogenní rozklad ozonu, absorpční spektrometrie

ABSTRACT

This bachelor thesis is focused on the study of ozone and oxygen reactions with the surface of metallic materials. Ozone undergoes spontaneous decomposition, which is, for example, influenced by increased temperature or reactions with other substances. The aim is to find out how fast heterogeneous decomposition or ozone formation takes place on different metal surfaces. The theoretical part describes the properties of ozone, possibilities of its use, generation of ozone, methods of determination of concentration and relation of ozone to solid surfaces. The experimental part examines how the ozone concentration changes depending on the reaction time at room temperature, the change in oxygen and argon flow during blowing, and the decomposition itself on the steel, copper, and aluminum surfaces. The ozone generated from the oxygen was enclosed in a metal material tube and allowed to react for a certain period of time. After this time, the ozone was blown out by various oxygen flow rates. Ozone concentration was monitored by absorption spectrometry. The dependence obtained shows that ozone concentration decreases. In further experiments, ozone was allowed to flow through the tubes for 5 min. After this time, pure oxygen was fed into the tube and ozone formed by heterogeneous surface reactions. The influence of the reaction time on the formation and disappearance of ozone on the surfaces was investigated. Finally, surface analysis was performed using a scanning electron microscope with elemental analysis.

KEY WORDS

ozone, ozone generation, heterogeneous ozone decomposition, absorption spectrometry

KRZYŽANKOVÁ, Anežka. *Studium reakcí ozónu s povrchem kovových materiálů* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-22]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/115916>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Věra Mazánková.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Touto cestou bych ráda poděkovala vedoucí mé bakalářské práce doc. Mgr. Věře Mazánkové, Ph.D. za veškerou pomoc, věnovaný čas, trpělivost a cenné rady. Dále bych chtěla poděkovat také prof. RNDr. Davidovi Truncovi, CSc. za umožnění měření na Ústavu fyzikální elektroniky a studentce Bc. Zuzaně Petříčkové za vypůjčení lampy během opravy vyhořelé lampy.

OBSAH

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | ÚVOD | 8 |
| 2 | TEORETICKÁ ČÁST | 9 |
| 2.1 | Charakteristika a vlastnosti ozonu | 9 |
| 2.2 | Využití ozonu | 11 |
| 2.3 | Generace ozonu..... | 12 |
| 2.3.1 | Generace dielektrickým bariérovým výbojem..... | 12 |
| 2.3.2 | Generace ozonu korónovým výbojem | 13 |
| 2.3.3 | Generace fotochemickou metodou | 13 |
| 2.4 | Reakce ozonu | 13 |
| 2.4.1 | Povrch kovů a oxidů kovů | 13 |
| 2.4.2 | Keramika..... | 14 |
| 2.4.3 | Plasty..... | 14 |
| 2.4.4 | Sklo | 15 |
| 2.5 | Stanovení koncentrace ozonu | 15 |
| 2.5.1 | Chemická metoda..... | 15 |
| 2.5.2 | Fotochemická metoda | 16 |
| 3 | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 17 |
| 3.1 | Instrumentace | 17 |
| 3.2 | Metodika experimentů | 19 |
| 3.2.1 | Vznik ozonu v závislosti na reakčním čase | 19 |
| 3.2.2 | Vznik ozonu v závislosti na průtoku kyslíku a argonu | 19 |
| 3.2.3 | Vznik ozonu pouze povrchovými reakcemi | 20 |
| 3.2.4 | Zánik ozonu v závislosti na reakčním čase..... | 20 |
| 3.2.5 | Skenovací elektronový mikroskop..... | 20 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4 | VÝSLEDKY A DISKUZE..... | 21 |
| 4.1 | Vznik ozonu v závislosti na změně reakční doby..... | 21 |
| 4.2 | Vznik ozonu v závislosti na změně průtoku argonu a kyslíku | 23 |
| 4.3 | Vznik ozonu pouze povrchovými reakcemi | 26 |
| 4.4 | Zánik ozonu v závislosti na reakčním čase | 27 |
| 4.5 | Skenovací elektronový mikroskop | 28 |
| 5 | ZÁVĚR..... | 30 |
| 6 | SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ | 31 |
| 7 | SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ | 34 |

1 ÚVOD

Ozon je plyn přirozeně se vyskytující ve stratosféře ve výšce 25-30 km nad Zemí. Ozonová vrstva především chrání Zemi před nebezpečným UV zářením. Jeho využití v praxi má širokou oblast.

Ozon se vyznačuje svými dezinfekčními účinky, díky kterým dokáže likvidovat veškeré mikroorganismy, viry a bakterie. Řadí se mezi silná oxidační činidla a ta jsou schopna likvidovat vysokomolekulární látky, toxické aromatické látky, kyanidy a další. Mezinárodními organizacemi je uznáván jako bezpečný prostředek ke zpracování potravin. V neposlední řadě mezi významné schopnosti patří dezaktivace karcinogenů.

Díky těmto vlastnostem má ozon v mnoha oblastech využití. Jeden z nejdůležitějších procesů je úprava pitné a užitkové vody. Ozonizace je řazena na samotném začátku čištění, po sedimentaci a před filtrací. Preozonizace čili proces před začátkem úpravy je výhodou pro eliminaci anorganických látek, suspendovaných látek, zápachu, chuti a zbarvení. Ozonizace po sedimentaci a před filtrací napomáhá k úplnému odstranění organických látek a mikroorganismů.

Další významné použití tohoto plynu je čištění vzduchu v různých prostorech. Zapáchající vzduch má snížený obsah kyslíku, protože původci zápachu jsou oxidační a reagují s kyslíkem. Ozon neprodleně zabíjí zápachy tvořící bakterie, fungicidy, kvasnice a viry. Zcela dezinfikuje ošetřované prostory, a proto je využíván v automobilech, zdravotních čekárnách a dalších různých místnostech.

V současné medicíně je populární využití ozonu při tzv. ozonoterapie. Biologický účinek ozonu záleží na jeho koncentraci. V tkáni vznikají z nenasycených mastných kyselin reaktivní ozonidy. Způsobují lokální útlum zánětlivé situace, prokrvení v postiženém místě a zároveň ovlivní vnímání bolesti (analgetické účinky). Zákrok se provádí pod navigací CT přístrojem a je aplikován lokálními obstríky postiženého místa.

Při aplikaci ozonu ve všech možných využití je jeho zapotřebí efektivní výroba. Plyn je velice nestálý a je snadno ovlivňován různými látkami nebo podmínkami. Urychlujícím faktorem rozkladu je zvýšená teplota a také snadno podléhá rozkladu při reakci s povrchem nežádoucího materiálu. Proto je zapotřebí přepravit ozon z generátoru v takovém potrubí, které je pro ozon inertní a zároveň přizpůsobit ideální okolní podmínky.

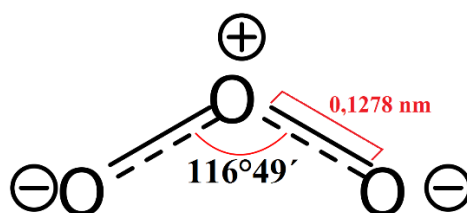
Ozon lze vyrábět ze vzduchu nebo čistého kyslíku. Technický vzduch obsahuje nežádoucí vlhkost, která může mít důsledek rychlejšího rozkladu ozonu. V praxi se vlhkost a dalších nečistoty likvidují zeolitovými síty.

Cíl této práce je prozkoumat vybrané kovové materiály, jak reagují ve styku s ozonem, zdali napomáhají jeho samovolnému rozkladu nebo naopak vzniku ozonu. Materiály, které rozklad nepodporují, jsou ideálními pro výrobu potrubí, či jiných součástí, které během výroby a dopravy přichází s ozonem do kontaktu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Charakteristika a vlastnosti ozonu

Molekula ozonu je tvořena třemi atomy kyslíku, jedná se o jeho alotropickou modifikaci. Je to bezbarvý, jedovatý plyn, těžší než vzduch. Při nízkých koncentracích je rozpoznatelný svým charakteristickým zápachem. V roce 1840 právě díky tomu F. C. Schönbein publikoval název plynu podle řeckého slova „ozein“, což lze přeložit jako „vonící“. Pravou strukturu ozónu popsal až v roce 1865 švýcarský vědec J. L. Soret. Molekula ozonu je lomená, kde vazebný úhel je $116^{\circ}49' \pm 30'$ a délka vazby odpovídá $0,1278 \pm 0,0003$ nm (Obrázek 1). Vazba je tvořena dvěma σ vazbami a delokalizovanými π elektrony [1; 2; 3].



Obrázek 1 Struktura ozonu [4]

Kapalný ozon, vzniklý kondenzací při teplotě varu $-111,9^{\circ}\text{C}$, je tmavě modrý a při dosažení až na $-192,5^{\circ}\text{C}$ se vytváří černo-fialové krystalky. Za normálních podmínek dochází k samovolnému rozkladu na molekulární a atomární kyslík [2].



Poločas rozpadu při teplotě 20°C a tlaku $101,3$ kPa je 45 minut. Rozklad se urychlí působením různých faktorů, jako jsou například katalyzátory, přítomnost UV záření a zvýšená teplota. Ozon je velmi reaktivní a má silně oxidační účinky [5; 1]. Další fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1 Fyzikální vlastnosti ozonu [6]

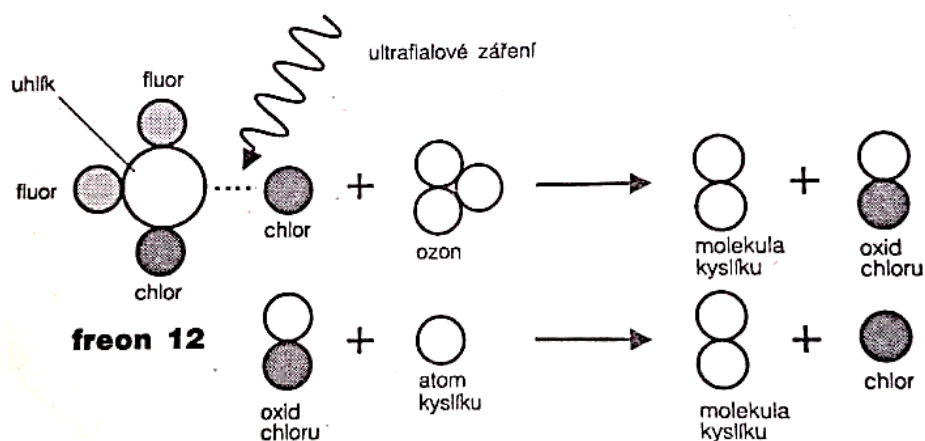
| | | |
|--|--|----------|
| | Molární hmotnost | 47,998 |
| | Teplota varu [$^{\circ}\text{C}$] | $-111,9$ |
| | Teplota tuhnutí [$^{\circ}\text{C}$] | $-192,5$ |
| | Rozpustnost ve vodě [g/100 ml] | 105,0 |
| Kapalná fáze (101 325 Pa, $-111,9^{\circ}\text{C}$) | Výparné teplo [$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$] | 316,3 |
| | Hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] | 1358 |
| Plynná fáze (101 325 Pa, 0°C) | Měrný objem [$\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$] | 0,519 |
| | Měrná tepelná kapacita [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] | 0,039 |
| | Hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] | 2,141 |
| Trojný bod | Teplota [$^{\circ}\text{C}$] | $-192,5$ |
| | Tlak [Pa] | 0,735 |
| Kritický bod | Teplota [$^{\circ}\text{C}$] | $-12,2$ |
| | Tlak [kPa] | 5,573 |
| | Hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] | 539,3 |

Zemskou atmosféru tvoří 5 vrstev: troposféra, stratosféra, mezosféra, ionosféra a exosféra. Maximální koncentrace je zhruba ve 20-25 km nad zemí, a především tato vrstva chrání

zemský povrch před škodlivými UV B paprsky. Ozon se vytváří díky působením UV zářením na molekulární kyslík. Dochází ke štěpení vazby a vzniklý atomární kyslík reaguje s další molekulou O_2 za vzniku tříatomové molekuly ozonu. Vzniklý ozon se vlivem ultrafialového a viditelného záření opět rozkládá. Nedochozí tedy ke shromažďování, ale udržuje se přirozená rovnováha [1].

Ve výšce 15-50 km se nachází vrstva atmosféry s nepatrným množstvím ozonu. Troposférický ozon tvoří přibližně 10 % celkového množství ozonu v atmosféře. Vyšší koncentrace přízemního ozonu se vyskytuje v oblastech s hustou automobilovou dopravou. Během letních měsíců dochází ke vzniku fotochemického smogu a může být pozorován jako namodralý opar. Smog je tvořen nejen primárními látkami, které jsou produkovány zdroji (např. oxidy dusíku z dopravy), ale i látkami sekundárními, které v ovzduší vznikají za působení slunečního záření. V současné době je ozon považován za hlavní znečišťující látku ovzduší. Patří mezi silně dráždivé látky působící především na plicní tkáň a sliznice. Způsobuje pálení očí a nosu, kašel, bolest hlavy a pocit tlaku na hrudi. Přízemní ozon poškozuje nejen lidské zdraví ale i rostliny. Vlivem působení ozonu dochází k viditelnému poškození listů, předčasnému opadu listů, jehličí a plodů. Přízemní ozon brání fotosyntéze a může nastat zpomalení růstu nebo až předčasný úhyn rostlin [7].

Počátkem sedmdesátých let se objevily první obavy ze škodlivých vlivů lidské činnosti na ozonovou vrstvu. Rozvoj nadzvukové letecké dopravy, použití dusíkatých hnojiv přispěl ke zvýšené koncentraci oxidu dusíku. Avšak vzniklé množství oxidů, které se do stratosféry dostávalo, bylo oproti množství vznikajícímu jinými přírodními procesy malé a tím dané riziko nízké. V polovině sedmdesátých let se zájem odborníků soustředil na ohrožení ozonoféry sloučeninami chlóru, brómu a fluóru. Freony vypouštěné do ovzduší rostoucím tempem po rozptýlení pronikají až do stratosféry. Vlivem ultrafialového záření se odštěpuje chlór, který následně katalyticky rozkládá ozon. Příslušné reakce jsou znázorněny v následujícím obrázku (Obrázek 2) [8; 9].



Obrázek 2 Rozklad freonu 12 a jeho účinek na ozon [8]

V současné době platí Montrealský protokol, který výrobu látek ohrožujících ozonovou vrstvu zastavil. Ozonová vrstva se tak stala globálním problémem a již několik let je výrazně sledována. V polárních oblastech podle nových analýz se vrstva zotavuje. Nicméně ve

východní Asii, i přes zákaz, škodlivé plyny byly dále produkovány. V důsledku toho, v nepolárních oblastech klesá koncentrace ozonu a vrstva se tak ztenčuje [9].

2.2 Využití ozonu

Ozon má díky silným oxidačním vlastnostem rozsáhle průmyslové využití. Především slouží k desinfekci a čištění nejrozličnějších pevných materiálů, vody a vzduchu. Je uznáván jako nejúčinnější prostředek oxidace ve vodárenství. Likviduje tak nejrozličnější vysokomolekulární sloučeniny, toxické aromatické látky, chlorované bifenyly, kyanidy, železo atd. Hojně je využíván v medicíně. Jeho použití nese s sebou minimální rizika. Ozonoterapie napomáhá k léčení poruch prokrvení, virových, bakteriálních a mykotických onemocnění a k aktivaci imunitního systému [10; 5].

Ozonová zařízení pomáhají především při čištění odpadních vod a při jejím opětovném využití v domácích, komunálních a průmyslových odpadních systémech. Má několikanásobně vyšší desinfekční účinky než chlór. Zatímco chlór reaguje s organickými materiály a tvoří organické látky obsahující chlór, ozon tyto látky oxiduje a rozkládá [11]. Nespotřebovaný ozon podléhá samovolnému rozkladu a nezanechává po působení žádné toxické zbytky. Nevýhodou při použití chloru je jeho uvolněná toxická forma a vznik trihalomethanů (THM). THM mohou způsobit riziko v podobě dlouhodobé toxicity. Nejefektivnějším způsobem čištění vod je aplikace ozonu v kombinaci s UV zářením, peroxidem vodíku nebo s oxidem titaničitým. V důsledku těchto kombinací vznikají hydroxylové radikály. Reakce s hydroxylovým radikálem je neselektivní, a tudíž je schopen oxidovat všechny látky. Ozon je schopen dosáhnout účinné dezinfekci v krátkém čase a v nízké koncentraci než jiné používané sloučeniny na bázi chlóru. Může být však použit pouze jako primární desinfekční činidlo. V distribučním systému není schopen poskytnout zbytkové koncentrace. Proto procesy ozonizace jsou často spojeny s dávkováním sekundárního činidla například na bázi chlóru v nižších koncentracích. Reakce ozonu s běžnými anorganickými látkami je velice rychlá a většinou je zapotřebí následná filtrace sraženiny. Rychlost reakcí s organickými sloučeninami je závislá na jejich složitosti struktury a na pH vody [12].

Ozonizace je většinou řazena na samotném začátku úpravy vody a často je nazývána preozonizace. Používá se především pro eliminaci anorganických látek, zápachu, chuti a suspendovaných látek. Dochází zde k degradaci organických látek, inaktivaci mikroorganismů a ke koagulaci. Dalším možným zařazením ozonizace je po sedimentaci a před filtrací. Toto umístění napomáhá k degradaci mikropolutantů, odstranění prekurzorů tvorby THM. Organické molekuly jsou při reakci s ozonem přeměněny na strukturně jednodušší molekuly, které jsou lépe biofegradabilní. Proto je dalším krokem převážně biofiltrace (písek, antracit, aktivní uhlí) [12].

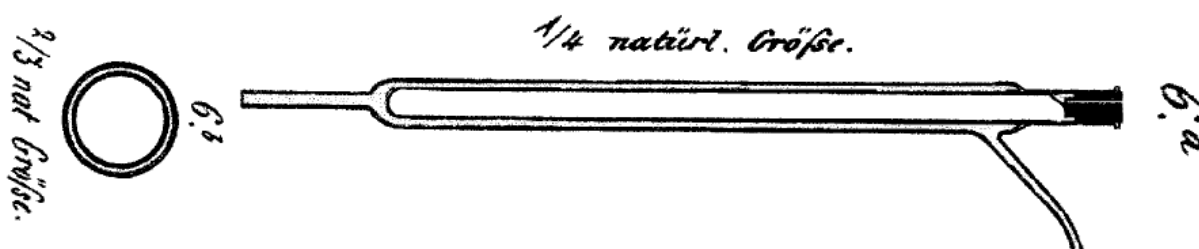
Další využití je dezinfekce uzavřených prostorů a různých zařízení. Zapáchající vzduch má nižší obsah kyslíku, protože reaguje s původci zápachu. Nežádoucí zápach je velmi oxidační, a proto reaguje rychle s ozonem. Dochází k likvidaci zápachy tvořících bakterií, kvasnic a virů. Ozon je ideálním desinfekčním prostředkem pro automobily, veřejné místnosti, a především zdravotnické místnosti (čekárny, lékárny, ambulance) [5].

2.3 Generace ozonu

Jelikož je ozon nestabilní plyn nelze jej skladovat po delší dobu. Z tohoto důvodu musí být vyráběn na místě dalšího zpracování. Mezi využívané technologie výroby plynu patří elektrický výboj, fotochemická metoda (UV záření) a elektrolyza vodného roztoku. Výroba elektrickým výbojem je nejrozšířenější způsob generace. Je možné použít různé formy výbojů například bariérový a korónový. Nejširší uplatnění má tichý (bariérový) výboj [2].

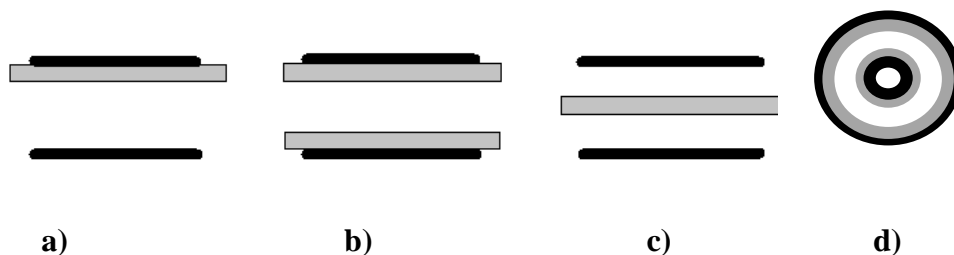
2.3.1 Generace dielektrickým bariérovým výbojem

W. Siemens roku 1857 sestrojil ozonizátor pomocí dvou skleněných trubic, kde kovové elektrody se nedotýkaly plazmatu (viz Obrázek 3). V současnosti je tato metoda stále optimalizována, aby se dosáhlo nejvyšší efektivity produkce ozonu [2].



Obrázek 3 Siemensův ozonizátor [13]

Elektrodový systém dielektrických bariérových výbojů je tvořen ze dvou vodivých elektrod tak, že v prostoru mezi elektrodami se nachází alespoň jedna dielektrická přepážka. Z hlediska uspořádání elektrod je možné určit několik konfigurací bariérových výbojů. Pro výrobu ozonu je typické uspořádání tzv. objemového výboje (viz Obrázek 4). Teplo doprovázející proces výboje může být při tomto systému efektivně odváděno [14].



Obrázek 4 Dielektrický bariérový výboj: a) planární s jedním dielektrikem, b) planární se dvěma dielektriky, c) planární s dielektrikem uprostřed, d) cylindrický. Černá plocha zobrazuje elektrody a šedá dielektrikum [15]

Ozon je vyráběn z pracovních plynů obsahujících kyslík, ze vzduchu nebo čistého kyslíku. Zvýšená vlhkost vzduchu má negativní vliv na samotnou výrobu. Molekuly vody snižují koncentraci atomárního kyslíku. V praxi pro odstranění vlhkosti slouží například zeolitové síto. Konečné množství vyrobeného ozonu může být regulováno různými faktory např. nastavení průtoku vstupního plynu, napětí mezi elektrodami a samotná volba vstupního plynu. Z ekonomických důvodů je vysoce efektivní použití čistého kyslíku nebo vzduchu obohaceného kyslíkem [2].

2.3.2 Generace ozonu korónovým výbojem

Tato generace ozonu je založena na proudění kyslíku nebo vzduchu přes střídavé vysoké napětí elektrické pole, kde dochází ke vzniku elektrického výboje. Elektrický proud štěpí molekuly kyslíku na jednoatomové radikály, které postupně reagují s molekulami kyslíku a dochází ke vzniku ozonu [16].

Výboj vzniká na elektrodě s ostrými hranami při překročení počátečního napětí. Intenzita elektrického pole musí být dostatečná pro vyvolání lavinové ionizace. Díky malému poloměru křivosti je generováno silné elektrické pole, ve kterém jsou ionty a elektrony urychlovány elektrostatickou silou [17].

Korónový výboj vzniká na vedení vysokého napětí jako nežádoucí efekt. Způsobuje ztráty na vedení a lze se s ním setkat před bouřkou na ostrých hranách střech, hromosvodů či sloupech vysokého napětí. Tento jev je znám jako Eliášův oheň [17].

2.3.3 Generace fotochemickou metodou

Při této metodě výroby ozonu dochází vlivem UV záření k disociaci kyslíku nebo jiných molekul obsahujících kyslík. Dochází ke vzniku jednoatomových radikálů kyslíku, které jsou nepostradatelné pro generaci ozonu. Zdrojem UV záření jsou výbojky umístěné v reaktorech. Reaktor je tvořen z radiální komory a z jedné nebo více UV výbojek, které jsou uloženy v pouzdrech z křemičitého skla z důvodu, že běžné sklo UV záření nepropouští [2].

Tato výroba ozonu slouží především pro laboratorní účely. Hlavní nevýhodou je nízká koncentrace vyprodukovaného ozonu (pouze několik gramů) a vysoký příkon elektrické energie. Metoda probíhá přirozeně ve výšce 15–30 km nad zemí. Díky UV záření z vesmíru vzniká atmosférický ozon, který tvoří ozonovou vrstvu [4].

2.4 Reakce ozonu

Pro materiály, které přicházejí do styku s ozonem, existují dva faktory. První se týká rozsahu, v jakém ozon napadá daný materiál. Druhý faktor poukazuje na velikost účinku materiálu na ozon., který podporuje nebo katalyzuje jeho rozklad. Oxidačními účinky ozonu často dochází ke znehodnocení povrchu. Ozon se může rozkládat následujícím způsobem:

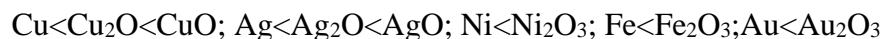


kde S je vnitřní plocha elektrody, O_S a $\text{O}_{2\text{S}}$ představuje adsorbované atomární kyslíky [18].

2.4.1 Povrch kovů a oxidů kovů

Při reakci ozonu s kovem dochází ke katalytickému rozkladu ozonu. První studie prokazují, že v přítomnosti Pt, Pd, Ru, Cu, W, atd. degradace ozonu probíhá rychleji. Katalytická aktivita oxidů kovů narůstá se zvyšujícím oxidačním stavem kovu. Níže je uveden vztah

zobrazující závislost mezi stupněm katalytické aktivity řady prvků a jejich oxidů v reakci katalytickém rozkladu ozonu [19]:



Tyto výsledky mohou být vysvětleny vyšší aktivitou iontů příslušných prvků vzhledem k aktivitě samotných prvků, jakož i důležitosti iontového náboje v katalytické reakci [19].

Oxidy přechodných kovů jsou specifické nejvyšší katalytickou aktivitou při rozkladu ozonu. Katalyzátory na bázi oxidu manganického mají nejnižší redukční teplotu a vykazují tak nejvyšší redukční schopnost [19].

Vhodné inertní kovové materiály jsou například nerezavá ocel a epoxidovaný hliník. Při nízkých teplotách odolávají i vysokým koncentracím ozonu [19].

2.4.2 Keramika

Technická keramika lze rozdělit do čtyř skupin (silikátová keramika, oxidová keramika, neoxidová keramika a piezokeramika. Skupina oxidové keramiky zahrnuje materiály složené především z oxidů kovů, kdežto neoxidová keramika představuje skupinu materiálů na bázi sloučenin uhlíku, dusíku a křemíku [20].

Alumina neboli oxid hlinitý (Al_2O_3) se v praxi využívá jako častý keramický materiál. Podle Mohsovy škály tvrdosti se alumina řadí do skupiny s číslem 9. Ve srovnání se skelnými materiály je alumina mechanicky odolnější. Oxid hlinitý je zcela inertní v prostředí s vysokým obsahem kyslíku a ozónu. Mezi další výhody materiálu patří velmi dobrá elektrická izolace a vysoká odolnost vůči korozi a opotřebení [20].

2.4.3 Plasty

Některé typy plastů mají vlastnosti, které jsou vhodné k použití v ozonovém prostředí. Jejich odolnost se využívá v zařízeních v různých průmyslových odvětvích a nahradí tak drahé kovové materiály. Existují však i plasty, jež v přítomnosti ozonu jsou vystaveny degradaci [21].

Polyetheretherketon (PEEK) je obecně považován za jeden z nejlepších termoplastů. PEEK má jedinečnou kombinaci tepelných, mechanických a chemických odolností. Kompatibilita s ozonovým prostředím dává tomuto materiálu vynikající hodnocení pro ozon. Nevýhodou tohoto materiálu je vysoká cena. PEEK je často používán v lékařském, elektrotechnickém, automobilovém a leteckém průmyslu [22].

Polytetrafluorethylen (PTFE) je vůči ozonu odolný. Má vynikající hodnocení expozice ozonu. Je ideálním materiálem pro extrémní teplotní výkyvy. Používá se i jako chemicky odolný povlak. Hlavním rozdílem ve fluoropolymerech je to, že PTFE není zpracovatelný tavením, zatímco všechny ostatní fluoropolymery ano [23].

Polyvinylchlorid (PVC) a polypropylen se nedoporučují jako materiály pro nepřetržité používání v ozonovém prostředí. Může dojít k mírné korozi či změně barvy [21].

2.4.4 Sklo

Sklo patří k významným materiálům s širokým uplatněním v průmyslu. Jedná se o anorganicky amorfni materiál, vyrobený tavením vhodných surovin a následným řízeným ochlazením vzniklé skloviny. Mezi žádoucí vlastnosti patří relativně vysoká propustnost světla v části viditelného spektra, nízká měrná tepelná a elektrická vodivost, nepropustnost a odolnost vůči vodě, vzduchu a jiným chemickým látkám [24].

Ozon ve styku se sklem nepodléhá rozkladu. Křemenné sklo je zcela odolné proti oxidačním účinkům ozonu. Teoreticky je to ideální materiál pro zařízení vystavené ozonovému prostředí, ale nevýhodou tohoto materiálu je jeho křehkost [19].

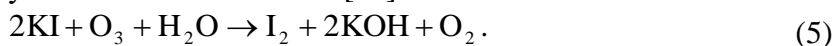
2.5 Stanovení koncentrace ozonu

Pro stanovení koncentrace ozonu existuje několik metod, přičemž se dají rozdělit do dvou skupin, a to chemické a fotochemické. Hlavním zástupcem chemických metod je stanovení jodometrickou titrací, dalšími zástupci je například titrace v plynné fázi a indigová metoda. Chemickou metodou je možné určit přesné množství, avšak aplikace není možná pro průběžné měření z důvodu časové náročnosti. Pro kontinuální měření je absorpce UV záření. Řadí se mezi fotochemické metody spolu s méně často využívanou chemiluminiscencí a fluorescencí [25].

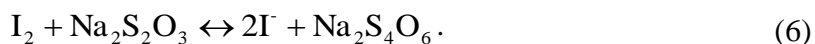
2.5.1 Chemická metoda

Jodometrické stanovení je analytická metoda, při které je možné stanovit nízké i vysoké koncentrace ozonu jak v plynné, tak kapalně fázi. Principem metody je reakce ozonu s jodidem draselným za vzniku jódu. Indikací je změna zabarvení roztoku do žluté až hnědé barvy [25].

Ozon je vedený z výbojového prostoru většinou přes několik promývacích baněk obsahující roztok jodidu draselného. Díky němuž dochází k reakci [25]:



Přidavkem kyseliny chlorovodíkové se roztok okyselí a následuje titrace thiosíranem sodným pro stanovení množství vyprodukovaného jódu. Dojde k odbarvení žlutohnědého roztoku díky redukci jódu na jodid podle reakce [25]:



Pro zintenzivnění barevného přechodu se před koncem titrace přidává škrobový maz, který roztok zabarví do modra a konec titrace nastává do úplného odbarvení [25].

Principem titrace v plynné fázi jsou krokové reakce. Nejdříve ozon reaguje s oxidem dusnatým za vzniku oxidu dusičitého, který dále pokračuje v reakci s přebytkem ozonu za vzniku oxidu dusičného. Oxid dusičitý, tvořící se v ekvivalentním množství k ozonu, je absorbován v N-(a-naftyl)-ethylendiamintetraoctové kyselině a vzniká fialová sloučenina, kterou je možno stanovit kolorimetricky [26].

Metoda s využitím indiga je využívána pro stanovení koncentrace v pitné a odpadní vodě. Modré indigové barvivo (trisulfonát) při reakci s ozonem ztrácí svou modrou barvu. Intenzita zabarvení roztoku je nepřímě úměrná množství ozonu. Koncentrace se stanovuje následně fotometrem (spektrometr, kolorimetr) při vlnové délce 600 nm [26; 27].

2.5.2 Fotochemická metoda

Stanovení koncentrace ozonu spočívá v měření poměru mezi intenzitami dopadajícího záření $I_0(\nu)$ a prošlého záření $I(\nu)$. Schopnost částice pohlcovat záření o dané vlnové délce je charakterizována absorpčním koeficientem $k(\nu)$ a absorpčním účinným průřezem $\sigma(\nu)$, který je definován obvyklým absorpčním Lambert-Beerovým zákonem [2]:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-\sigma(\nu)n \cdot l}, \quad (7)$$

kde n je koncentrace látky pohlcující záření v cm^{-3} a l je dráha, kterou prošel paprsek v daném prostředí. Účinný průřez $\sigma(\nu)$ se obvykle udává v jednotkách Megabarn (Mb), přičemž platí $1 \text{ Mb} = 10^{-18} \text{ cm}^2$ [25].

Pro absorpční koeficient platí:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-k(\nu)l}, \quad (8)$$

kde l je dráha prošlého paprsku. Vztah mezi účinným absorpčním průřezem a absorpčním koeficientem se určí pomocí Loschmidtova čísla $N_0 = 2,687 \cdot 10^{19} \text{ molekul/cm}^3$. Číslo udává počet molekul vyskytujících se v jednom cm^3 za normálních podmínek ($T = 273,15 \text{ K}$, $p = 101325 \text{ Pa}$) [25].

V případě, že není umožněno pracovat za normálních podmínek, je zapotřebí dosadit místo skutečné dráhy paprsku l do Lambert-Beerova zákona tzv. redukovanou tloušťku x [28]:

$$x = \frac{p \cdot T_0}{p_0 \cdot T} \cdot l. \quad (9)$$

Pro výrobu ozonu z kyslíku a použití ultrafialového světla s vlnovou délkou 220–280 nm můžeme použít k zjištění koncentrace ozonu vztah (4), ze kterého pro hledanou hustotu částic v cm^{-3} plyne [25]

$$n = \frac{1}{\sigma(\nu) \cdot l} \cdot \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}. \quad (10)$$

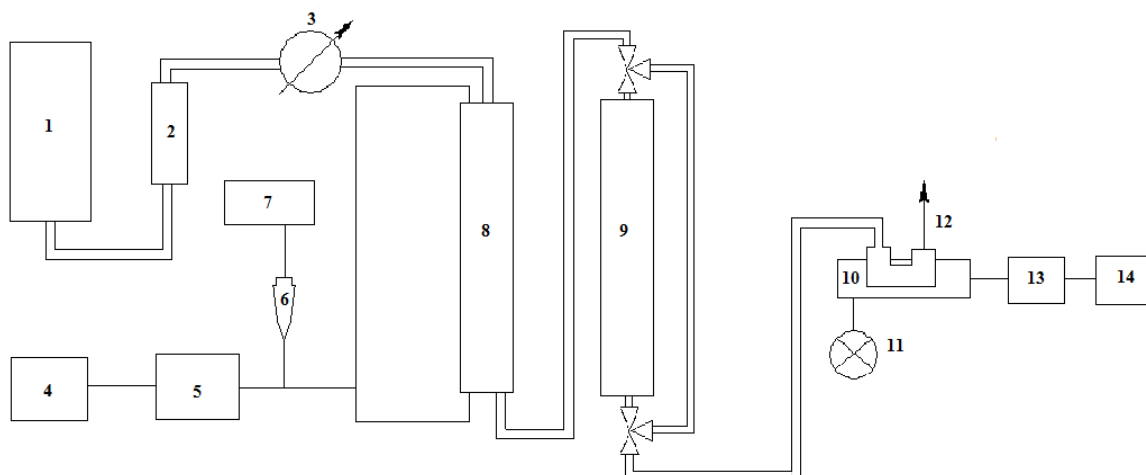
Hodnota absorpčního účinného průřezu pro ozon při laboratorní teplotě a vlnové délce UV záření 254 nm je $\sigma = 113,10^{-19} \text{ cm}^2$ [25].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části bylo provedeno několik sad experimentů. Ozon byl vyroben pomocí dielektrického bariérového výboje. Pro stanovení koncentrace byla použita absorpční spektrometrická metoda.

3.1 Instrumentace

Schéma, na kterém je znázorněno zapojení měřicí aparatury, bylo použito pro první část experimentu (Obrázek 5).



Obrázek 5 Schéma aparatury: 1 – zásobní láhev kyslíku, 2 – zeolitové síto, 3 – regulátor průtoku, 4 – generátor vysokého napětí, 5 – transformátor, 6 – vysokonapěťová sonda, 7 – osciloskop, 8 – ozonizátor pro výrobu, 9 – ozonizátor pro měření, 10 – měřící kyveta, 11 – zdroj světla, 12 – odvod plynu, 13 – spektrometr, 14 – PC.

Ozon byl produkován válcovým ozonizátorem značky Lifetech (Obrázek 6) fungující na principu dielektrického bariérového výboje. Vnější, uzemněná elektroda je vyrobena z nerezové oceli typu SS 316 L. Tato elektroda má vnitřní povrch pokrytý dielektrikem z korundové keramiky typu Luxal 203 s minimálním obsahem Al_2O_3 99,5 %. Zároveň byla opatřena chladícím médiem. Proudící voda byla přiváděna z vodovodního potrubí plastovými hadicemi a během všech experimentů byla její teplota udržovaná na konstantní hodnotě 16 °C. Vysokonapěťovou elektrodou je vnitřní válec o vnějším průměru 17 mm, který byl vyroben z nerezové oceli opět typu SS 316 L. Rozměr výbojové mezery byl 0,65 mm mezi vnitřní a vnější elektrodou. Celková délka ozonizátoru byla 240 mm.



Obrázek 6 Ozonizátor značky Lifetech

V experimentech bylo pracováno s různými materiály. Jako první byla studována ocel a pro tyto účely byl použit totožný ozonizátor jako pro generaci ozonu. Dále byla použita hliníková trubička o délce 180 mm s vnitřním průměrem 36 mm a měděná trubička se stejnými rozměry (Obrázek 7). Příslušná trubička byla v systému pro daný experiment umístěna na místo druhého ozonizátoru. Veškeré spoje byly před únikem ozonu izolovány parafilmem.

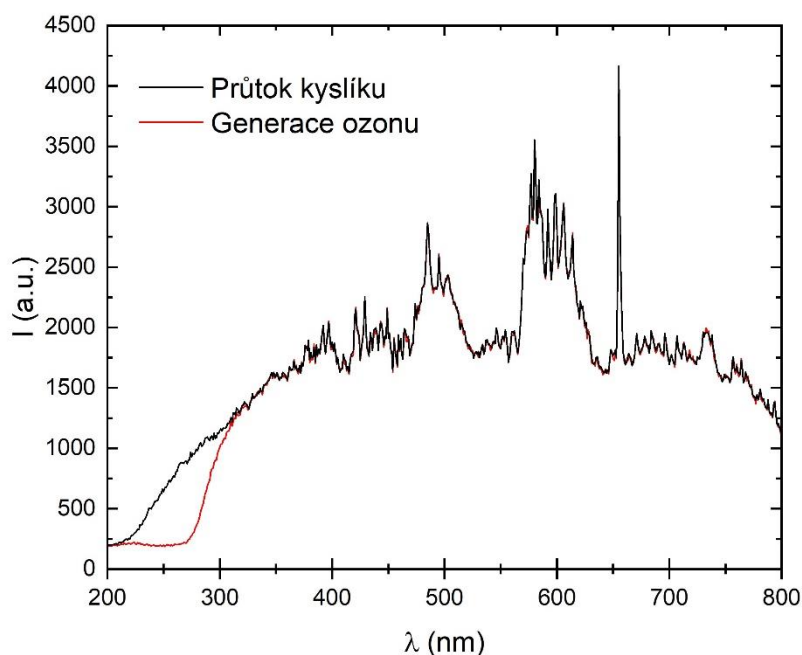


Obrázek 7 Zkoumaný materiál – nahoře měděná trubička, dole hliníková trubička

Regulátor průtoku značky Bronkhorst EL-FLOW Select pracuje na teplotním principu bypassovou metodou. Řídí průtok kyslíku přiváděného silikonovou hadičkou ze zásobní láhve Linde Gas a.s. do ozonizátoru v rozmezí od 0–2 l/min. Čistota kyslíku odpovídala 99,999 9 %. Pro zabránění působení vlhkosti byl plyn veden přes zeolitové síto. Tento plyn byl použit jako médium pro generaci ozonu. Některé sady experimentů byly prováděny s argonem o čistotě 99,996 %. Průtok argonu byl nastavován pomocí průtokoměru značky Omega (model FMA–A2407) v rozmezí 0–2 l/min. Pro odstavení ozonizátoru od okolí sloužily trojcestné ventily.

Ozonizátor byl napojen na zdroj vysokofrekvenčního napětí značky Lifetech. Maximální výkon generátoru byl 700 W. Elektrické parametry byly v průběhu experimentu zaznamenávány osciloskopem značky Tektronix (TDS 2024C, 200 MHz, 2 GS/s) za využití vysokonapěťové sondy Tektronix (P6015A).

Produkovaný ozon byl veden z ozonizátoru gumovou hadičkou do křemenné kyvety o délce 10 cm. Pomocí optického kabelu přes kyvetu procházel světelný paprsek. Zdrojem záření UV-VIS-NIR byl zdroj značky Ocean Optics (DT-MINI-2-GS) s deuteriovou a wolfram-halogenovou lampou. Pro měření intenzity světelného paprsku sloužil spektrofotometr Ocean Optics (Red Tide USB650UV). Správnost výroby ozonu byla pozorována poklesem absorpčního spektra při 257 nm (viz Obrázek 8).



Obrázek 8 Závislost intenzity absorpce na vlnové délce

Koncentrace byla vypočtena z rovnice (10) v každém časovém okamžiku z naměřených spekter. Závislosti koncentrace na čase byly vyneseny do grafů (viz Výsledky). Z těchto závislostí byla integrací (stanovení plochy pod křivkou) vypočtena celková koncentrace ozonu v příslušném měření. Nastavení doby měření spektrometru bylo různé dle příslušného experimentu.

3.2 Metodika experimentů

V průběhu experimentů byl sledován vznik ozonu a zánik na stěnách různých materiálů, zmíněných výše. Do reaktoru byl přiváděn kyslík a průtok byl nastaven na 2 l/min. Po spuštění chladicího média ozonizátoru byl spuštěn generátor vysokého napětí a zapálen dielektrický bariérový výboj v ozonizátoru.

3.2.1 Vznik ozonu v závislosti na reakčním čase

V první sadě experimentů byl výboj 9 kV ponechán spuštěný po dobu 5 minut. Po vypnutí výboje systémem protékal kyslík (2 l/min) po dobu 15 sekund. Druhý ozonizátor, nebo příslušné trubičky, byl odstaven pomocí trojcestných ventilů. Nejdříve byly proměřeny krátké časy t : 20, 30, 40, 60, 120 a 180 sekund. Před obnovením průtoku kyslíku (2 l/min) bylo spuštěno absorpční měření ozonu. Záznam absorpčních spekter byl nastaven na měření každých 10 milisekund po dobu 20 sekund. Experiment byl obdobně proveden pro delší reakční časy t : 5, 10, 15 a 20 minut.

3.2.2 Vznik ozonu v závislosti na průtoku kyslíku a argonu

Vznik ozonu na stěnách různých materiálů byl dále sledován v závislosti na průtoku kyslíku a argonu při vyfukování. Mezi sledované materiály patřila ocel, z níž byl vyroben ozonizátor, hliník a měď. Výboj 9 kV v ozonizátoru byl spuštěn po dobu 5 minut a zároveň průtok kyslíku byl konstantní (2 l/min). Po vypnutí výboje systémem procházel kyslík po dobu

15 sekund. Trojcestnými ventily se uzavřel přívod do zkoumané části (ozonizátor, měděná nebo hliníková trubička). Reakční doba působení byla nastavena na 2 minuty. Před obnovením průtoku bylo spuštěno absorpční měření ozonu. Absorpční spektra byla skenována každých 10 milisekund po dobu 30 sekund. Poté byl ozon vyfukován různými průtoky kyslíku nebo argonu a to 2; 1; 0,5; 0,25 l/min.

3.2.3 Vznik ozonu pouze povrchovými reakcemi

V této sadě experimentů byl sledován vznik ozonu pouze povrchovými reakcemi. Výboj 9 kV v ozonizátoru byl ponechán spuštěný po dobu 5 minut. Po vypnutí výboje systémem protékal argon po dobu 15 sekund. Průtok argonu byl nastaven na 2 l/min. Poté byly měřené trubičky odstaveny pomocí trojcestných ventilů. Před obnovením průtoku argonu (2 l/min) bylo spuštěno snímání absorpčního spektra, které bylo nastaveno po 10 milisekundách po dobu 20 sekund. Měření bylo provedeno pro reakční časy t : 1, 5, 10 a 15 minut.

3.2.4 Zánik ozonu v závislosti na reakčním čase

Další sada experimentů byla založena na pozorování rozkladu ozonu v závislosti na reakční době. Výboj v ozonizátoru působil po dobu 5 minut. Následně byl reakční prostor (měděná nebo hliníková trubička) odstaven pomocí trojcestných ventilů a rychle vypnut výboj na reakční dobu 2 minuty. Po uplynutí reakční doby byl ventil obnoven průtok kyslíku (2 l/min) a koncentrace ozonu byla zaznamenána pomocí absorpčního měření. Experiment byl vykonán pro reakční časy t : 1, 5, 10 a 15 minut a již výše zmíněné kovové materiály.

3.2.5 Skenovací elektronový mikroskop

Na závěr byla provedena analýza povrchů měděných a hliníkových trubiček pomocí skenovacího elektronového mikroskopu s prvkovou analýzou. Používaný skenovací elektronový mikroskop (SEM) byl značky TESCAN typ MIRA3. Tato část byla prováděna na Masarykově Univerzitě, Přírodovědecké fakultě a Ústavu fyzikální elektroniky pod vedením prof. RNDr. Davida Trunce, CSc. Čisté a kontaminované trubičky ozonem byly nejdříve rozřezány pro lepší dostupnost na povrch vnitřní strany (Obrázek 9). Poté byly vzorky nalepeny na speciální uhlíkovou pásku a umístěny na podložku do komory mikroskopu. Mikroskop byl uzavřen a vyčerpán pomocí turbomolekulárních vývěv, aby bylo dosaženo požadované vakuum. Byl spuštěn svazek elektronů a nastaveno urychlovací napětí. Tento mikroskop obsluhovala Mgr. Jana Jurmanová, Ph.D.



Obrázek 9 Připravené trubičky pro SME, vlevo hliníková, vpravo měděná

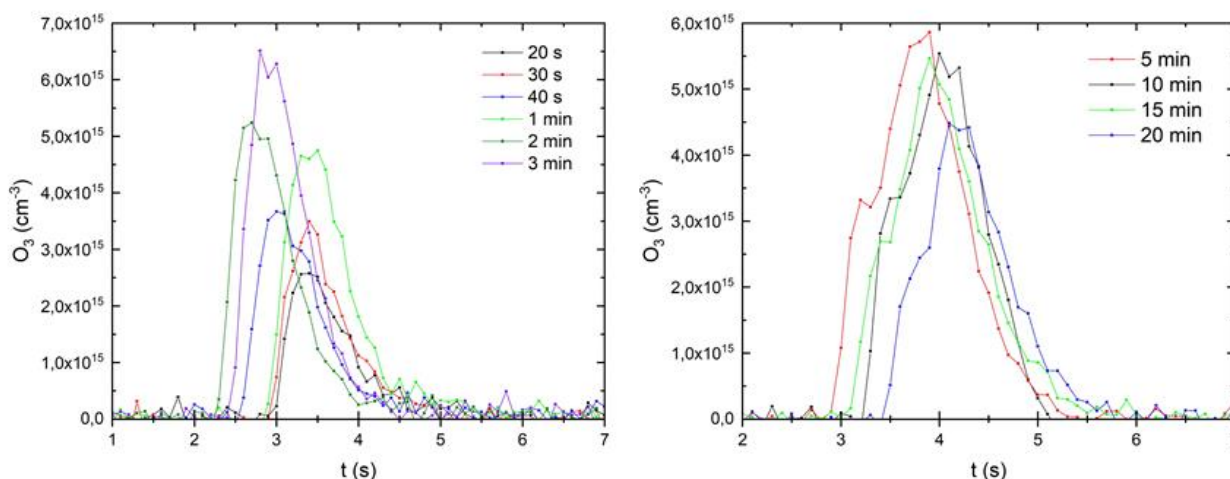
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Předmětem této práce je prostudovat reakce ozonu a kyslíku s povrchem kovových materiálů. Sledovaným materiálem byla ocel SS 316 L, měď a hliník. V první části se sledoval vznik ozonu závislý na změně reakčního času a na změně průtoku argonu či kyslíku. Další části se sledoval zánik ozonu uzavřeného v reakčním prostoru. Pro tento experiment byl použit měděný a hliníkový materiál. Závěrem byla provedena analýza studovaných materiálů skenovacím elektronovým mikroskopem s prvkovou analýzou.

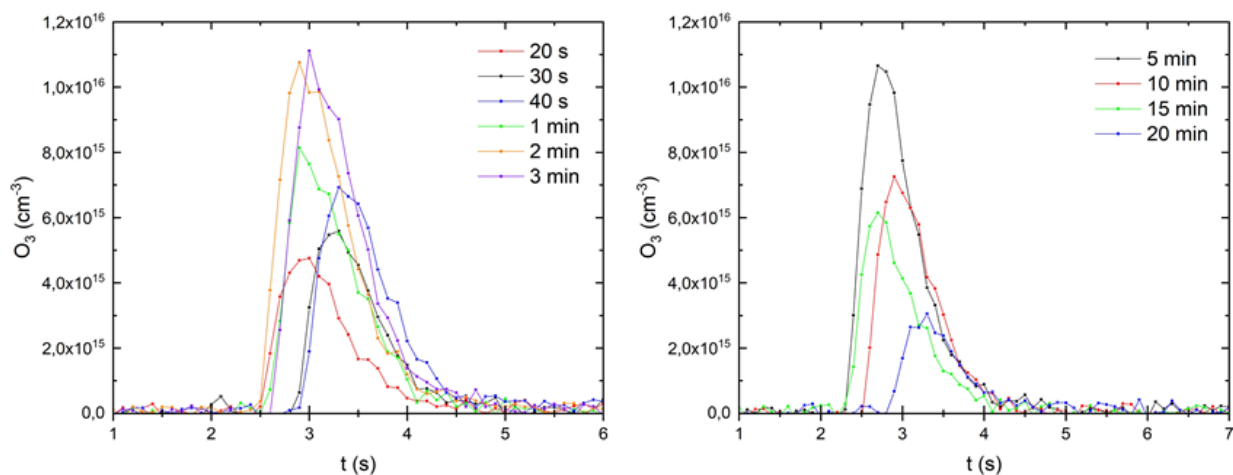
4.1 Vznik ozonu v závislosti na změně reakční doby

V sérii experimentů byl sledován vznik ozonu v závislosti na změně reakční doby. Množství ozonu bylo stanovováno jako O_3 (cm^{-3}), to představuje vygenerovaný ozon na cm^3 vzduchu. Výsledná koncentrace byla následně koncentrace přepočítána na kmol.

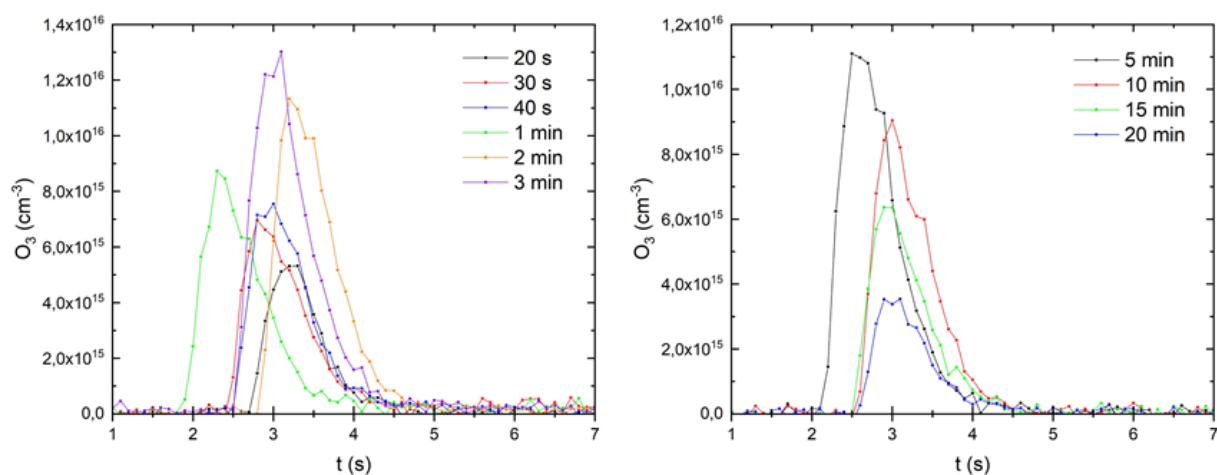
Potvrdilo se, že ozon vzniká reakcí molekulárního kyslíku v plynné fázi s kyslíkovým atomem, který je adsorbován na povrchu zkoumaného materiálu. Při delší době působení dochází k rozkladu ozonu reakcí s volným aktivním místem nebo adsorbovaným atomovým kyslíkem (Obrázek 10–12).



Obrázek 10 Závislost koncentrace ozonu na čase měření pro vznik ozonu na ocelovém povrchu v závislosti na reakční době (vlevo – krátká, vpravo – delší doba působení)

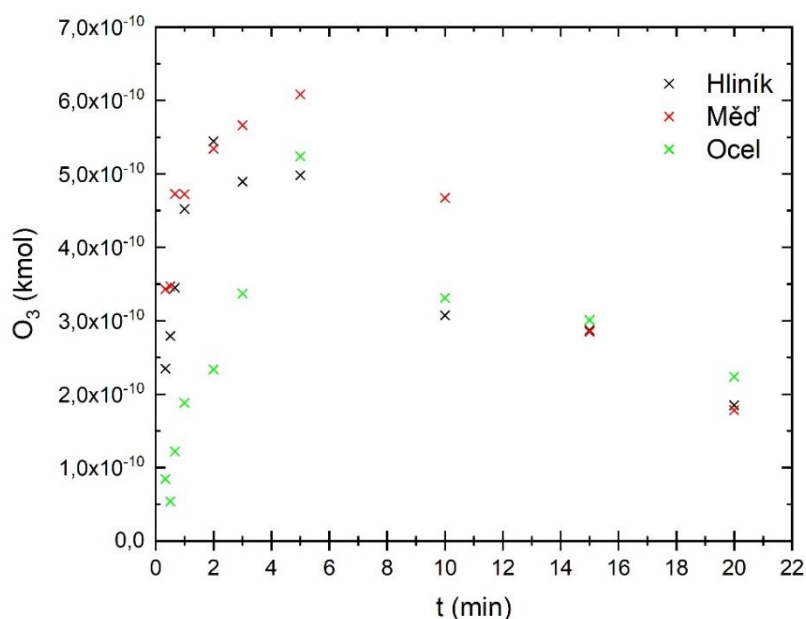


Obrázek 11 Závislost koncentrace ozonu na čase měření pro vznik ozonu na hliníkovém povrchu v závislosti na reakční době (vlevo – krátká, vpravo – delší doba působení)



Obrázek 12 Závislost koncentrace ozonu na čase měření pro vznik ozonu na měděném povrchu v závislosti na reakční době (vlevo – krátká, vpravo – delší doba působení)

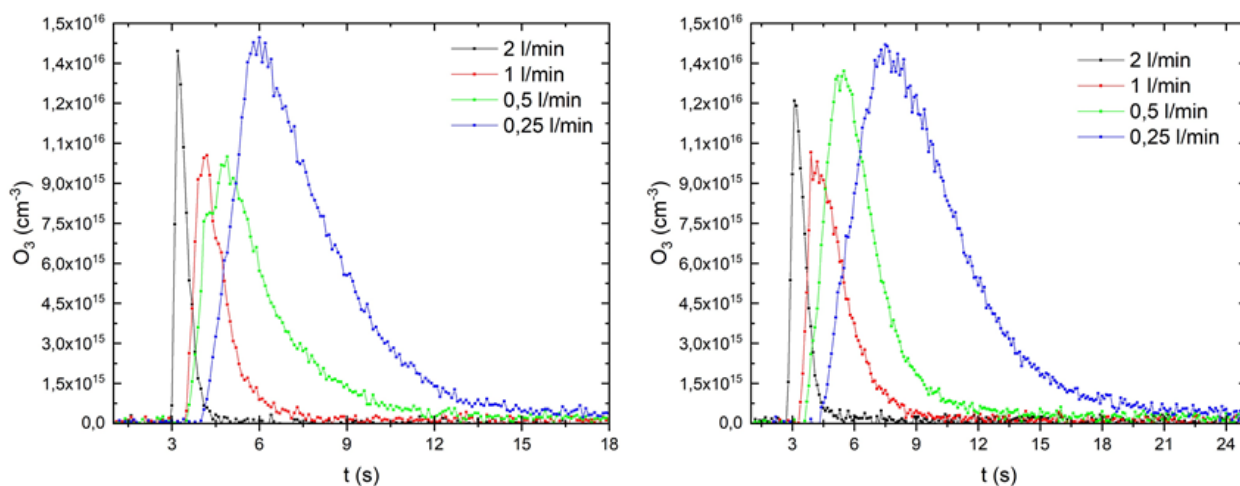
Časová závislost produkce ozonu vykazuje prudký nárůst koncentrace a po dosažení maxima pozvolný pokles (Obrázek 13). Je zřejmé, že používaný materiál nemá vliv na vznik a následný rozklad ozonu. Průběh experimentů je ve všech třech případech obdobný, avšak nejvyšších vzniklých koncentrací bylo dosaženo u měděného materiálu.



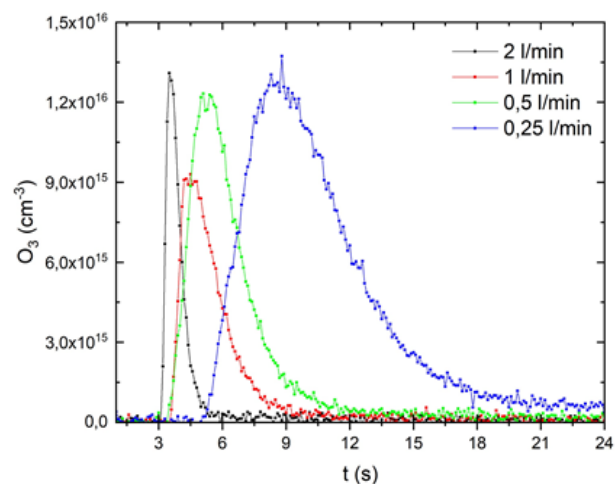
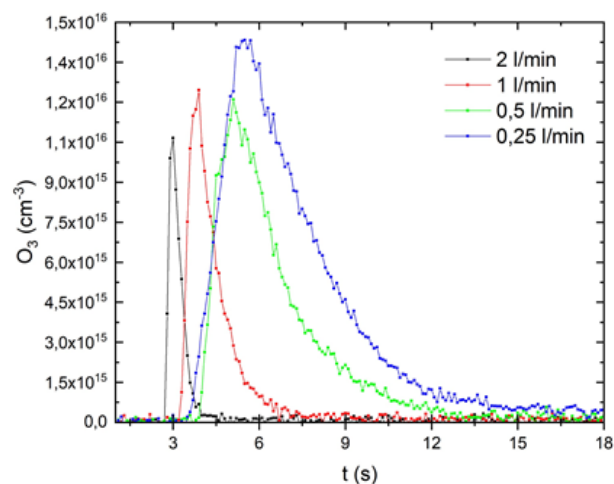
Obrázek 13 Koncentrace vzniku ozonu v závislosti na reakčním čase

4.2 Vznik ozonu v závislosti na změně průtoku argonu a kyslíku

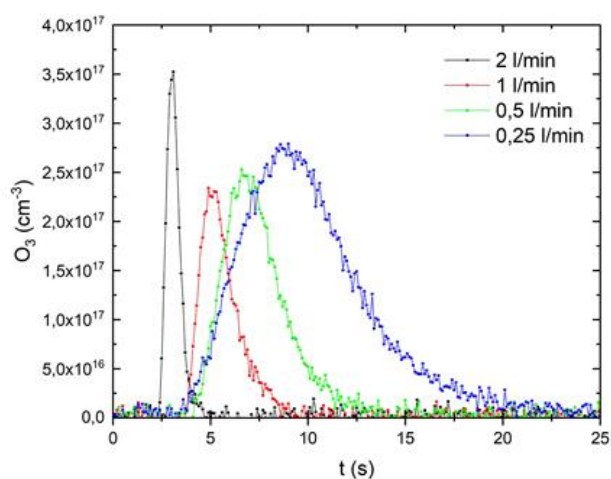
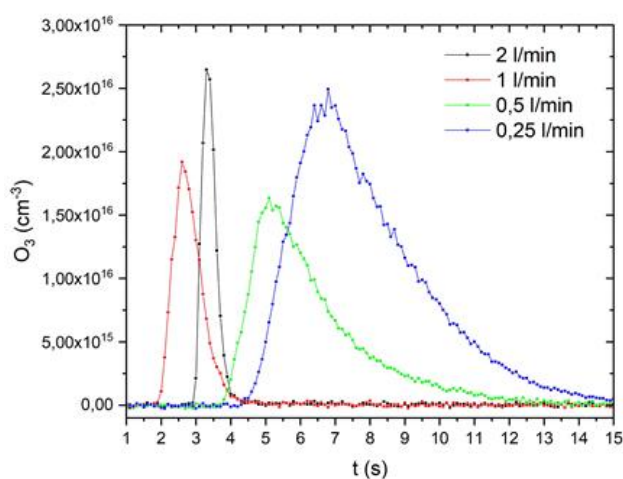
Při daném experimentu byla sledována závislost tvorby ozonu reakcí kyslíku se stěnami materiálů na použitém průtoku argonu či kyslíku, který vyfukoval vzniklý ozon z reakčního prostoru. Ozon vznikl na stěně ozonizátoru, měděné nebo hliníkové trubičky bez výboje po reakční dobu 2 minut. Z naměřených hodnot vyplývá, že produkce ozonu roste s klesající rychlostí průtoku plynu (Obrázek 14–16).



Obrázek 14 Závislost koncentrace ozonu na čase měření pro hliníkový materiál při změně průtoku argonu (vlevo) a kyslíku (vpravo)

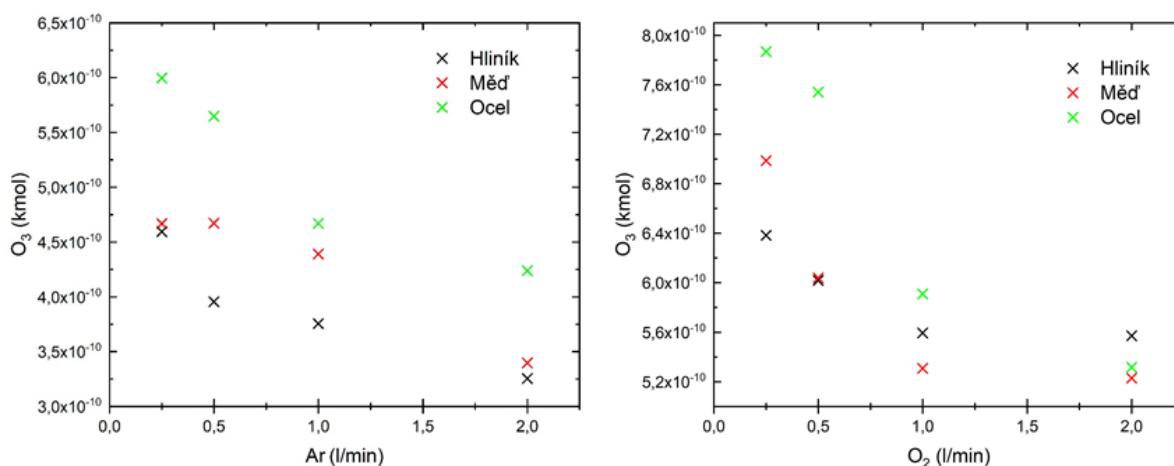


Obrázek 15 Závislost koncentrace ozonu na čase měření pro měděný materiál při změně průtoku argonu (vlevo) a kyslíku (vpravo)

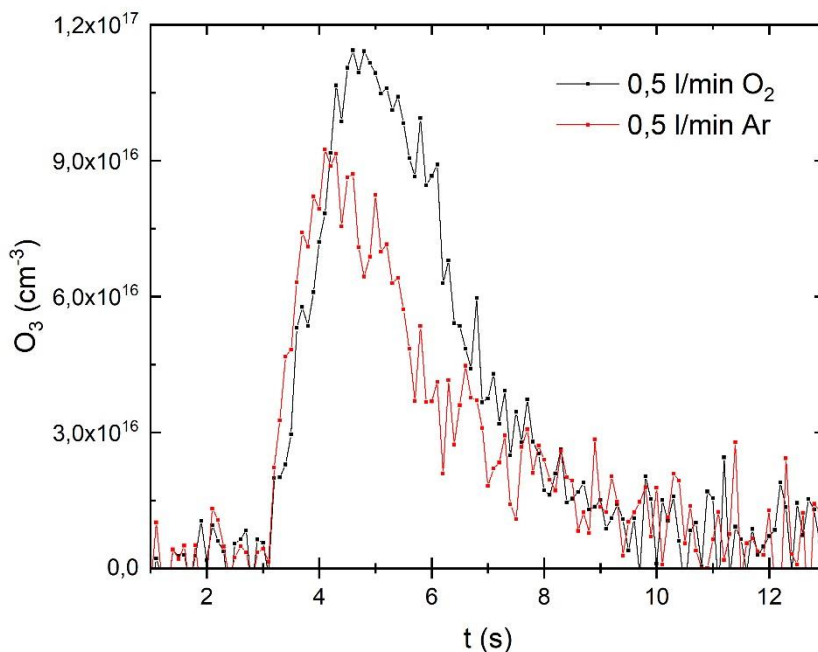


Obrázek 16 Závislost koncentrace ozonu na čase měření pro ocel při změně průtoku argonu (vlevo) a kyslíku (vpravo)

Po vyfouknutí ozonu došlo k adsorpci molekul ozonu na povrchu materiálů. Jelikož je ozon značně nestabilní, dochází k rozkladu na kyslík a volný atom kyslíku. K největšímu vzniku ozonu dochází při nejnižších průtocích 0,25 l/min. Použitím vyšších rychlostí průtoků dochází k exponenciálnímu úbytku (Obrázek 17). Ve srovnání použitého plynu pro vyfukování je koncentrace vzniklého ozonu vyšší při použití kyslíku. Pro znázornění byl vybrán průtok 0,5 l/min a měděný materiál. Při použití kyslíku je vidět, že výška i šířka píku je značně rozdílná v porovnání s použitím argonu (Obrázek 18).



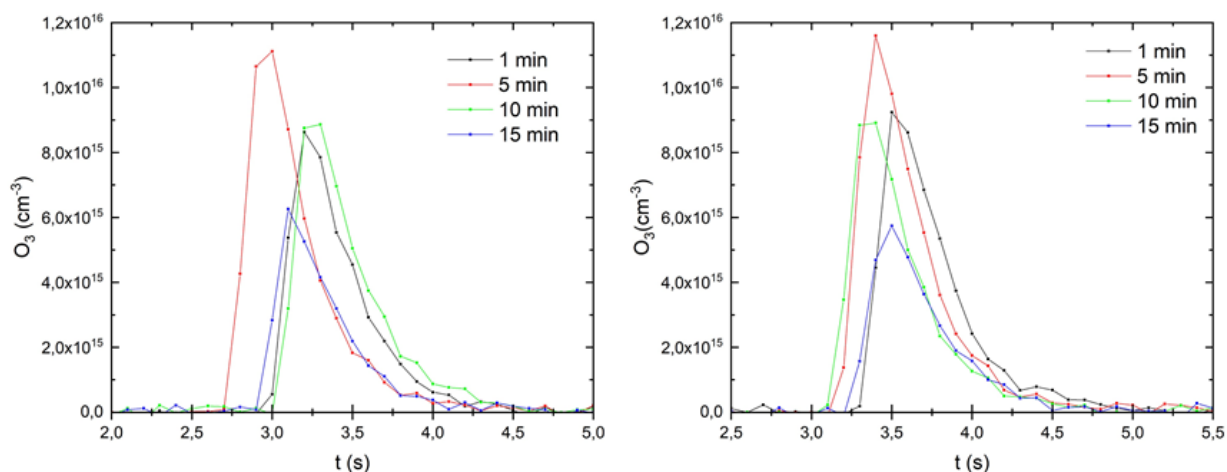
Obrázek 17 Srovnání závislosti koncentrací na průtoku argonu (vlevo) a kyslíku (vpravo)



Obrázek 18 Závislost koncentrace ozonu na čase měření pro srovnání protékání průtoku 0,5 l/min měděným materiálem

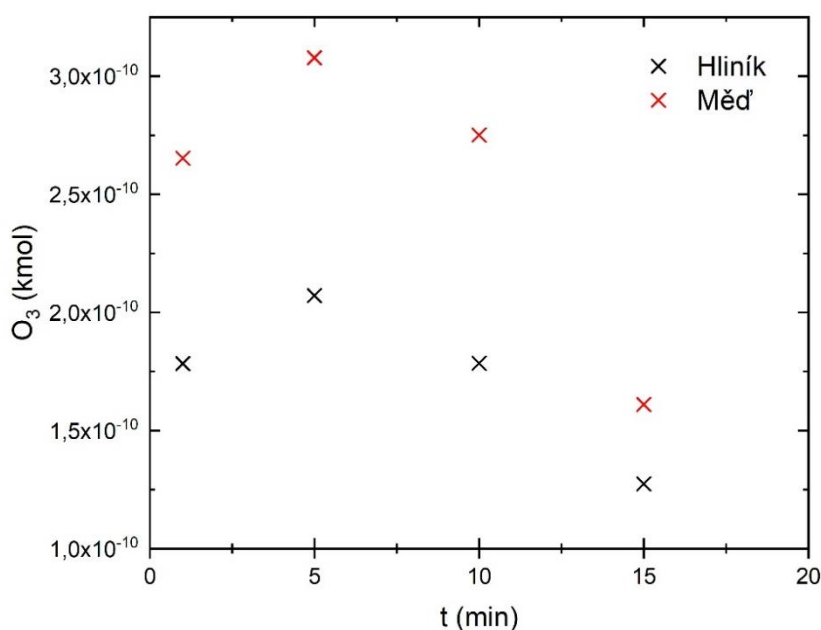
4.3 Vznik ozonu pouze povrchovými reakcemi

Sada experimentů byla provedena za účelem sledování generace ozonu pouze povrchovými materiály. Při profukování po výboji i při měření absorpčních spekter byl použit argon. Z výsledných závislostí je patrné, že při použití inertního plynu je průběh při měření hladší (Obrázek 19).



Obrázek 19 Závislost koncentrace ozonu na čase měření pro vznik povrchovými reakcemi (vlevo – hliníkový materiál, vpravo – měděný materiál)

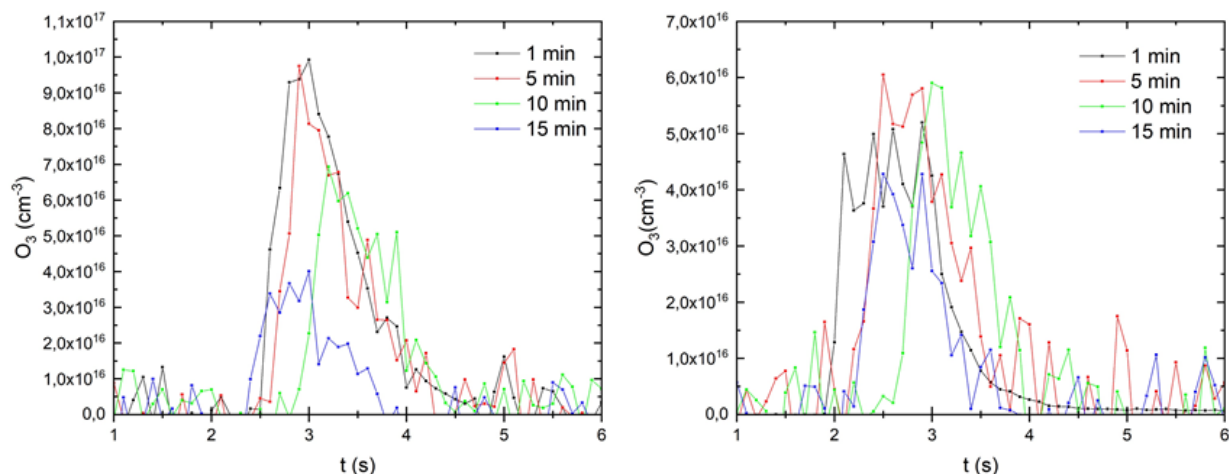
Body celkové koncentrace byla vyneseny do grafu (Obrázek 20). Průběh experimentu je podobný jako v prvním experimentu, kdy pro vyfukování byl použit kyslík. Nejdříve dochází k nárůstu množství ozonu a následnému poklesu. Koncentrace vzniklého ozonu byla výrazně nižší než v prvním experimentu. Je tedy potvrzeno, že ozon, který vznikl, byl generován pouze povrchovými reakcemi.



Obrázek 20 Závislost koncentrace ozonu na reakčním čase pro vznik povrchovými reakcemi

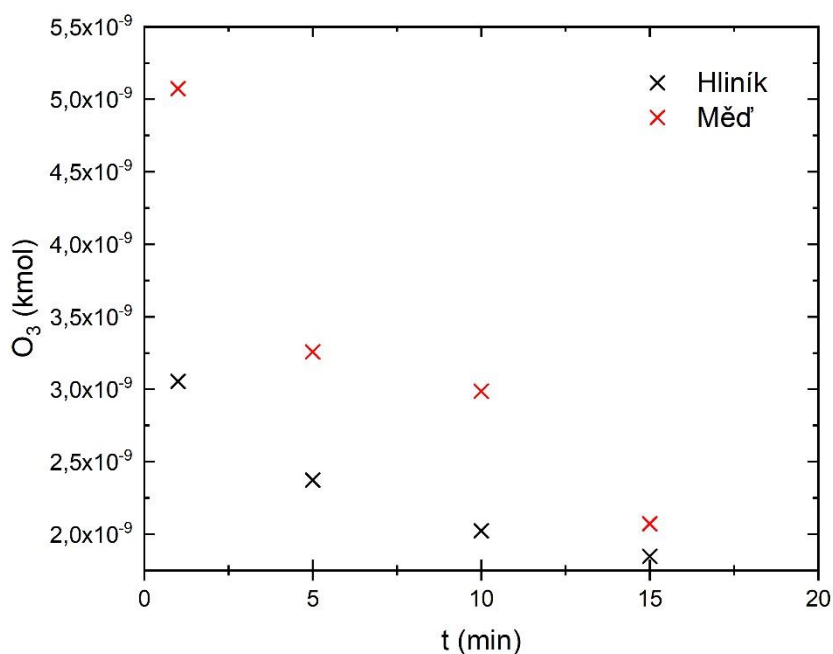
4.4 Zánik ozonu v závislosti na reakčním čase

Další sada experimentů byla zaměřena na zánik ozonu v závislosti na reakčním čase. Generovaný ozon byl uzavřen v měděné nebo hliníkové trubičce a byl ponechán k působení na reakční dobu t : 1, 5, 10 a 15 minut (Obrázek 21).



Obrázek 21 Závislost koncentrace ozonu na čase měření pro zánik (vlevo – hliníkový materiál, vpravo – měděný materiál)

Celková koncentrace ozonu v závislosti na reakční době prudce klesá (Obrázek 22). Tento pokles může být způsoben samovolným rozkladem ozonu nebo reakcemi s povrchem materiálů. U měděného materiálu byly zaznamenány vyšší koncentrace než při použití hliníkového materiálu. Na povrchu hliníkového materiálu docházelo ke vzniku oxidu hlinitého, a zřejmě byl zaznamenán rozdíl koncentrací.

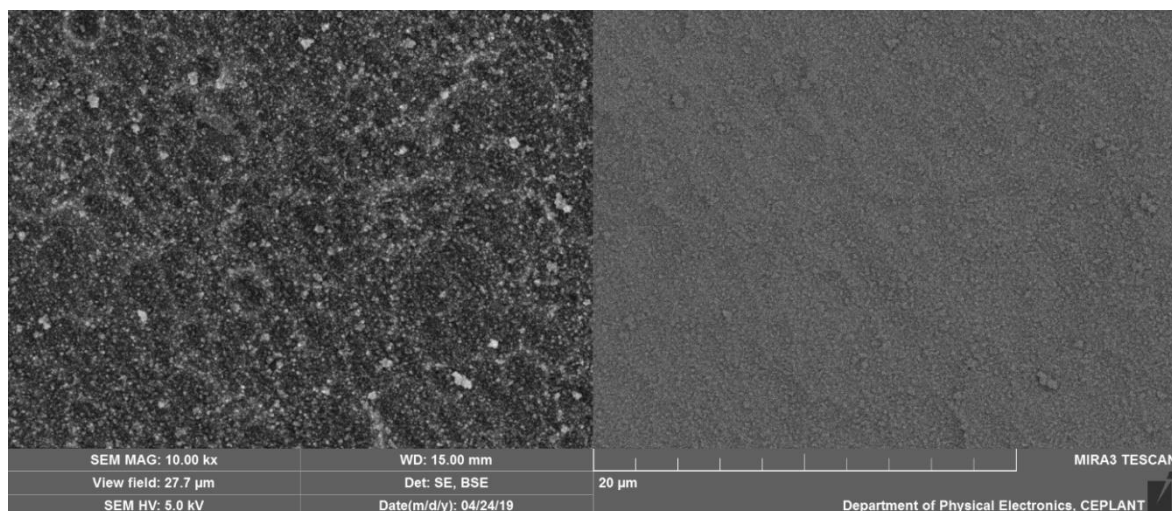


Obrázek 22 Závislost koncentrace na reakčním čase zánik ozonu

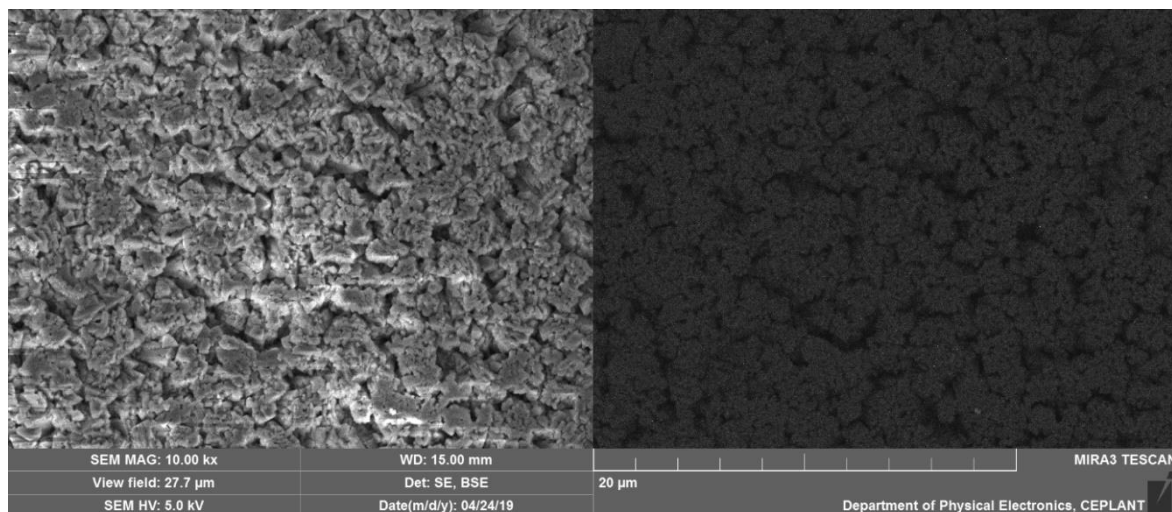
4.5 Skenovací elektronový mikroskop

Pomocí SEM MIRA3 na Ústavu fyzikální elektroniky byla provedena analýza měděné a hliníkové trubičky. Nejdříve byly vzorky čistých trubiček a trubiček použitých v experimentech s ozonem rozřezány, aby byla přístupná vnitřní část pro analýzu. V levé části všech obrázků se nachází snímek pořízený pomocí sekundárních elektronů a v pravé části pomocí odražených elektronů. Zvětšení bylo nastaveno na 10^4 a urychlovací napětí bylo 5 kV.

Na hliníkovém materiálu lze vidět značnou odlišnost (Obrázek 23–24) mezi opracovaným a neopracovaným materiálem. Působením ozonu na povrch pravděpodobně došlo ke vzniku oxidu hlinitého. To bylo potvrzeno prvkovou analýzou. Obsah kyslíku se značně zvýšil a zastoupení odpovídá výskytu Al_2O_3 (viz Tabulka 2).



Obrázek 23 Hliníkový materiál neopracovaný

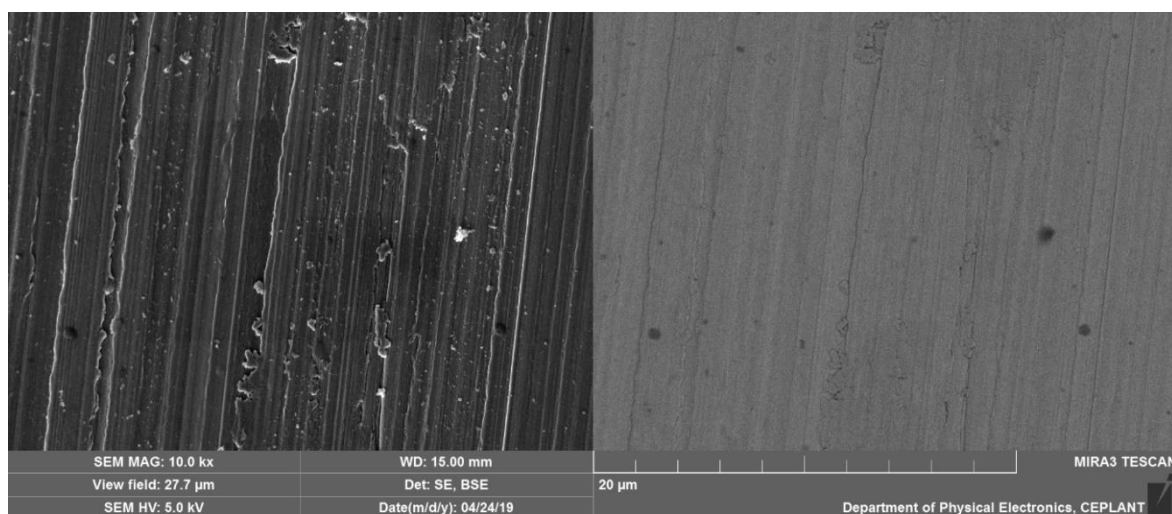


Obrázek 24 Hliníkový materiál degradován ozonem

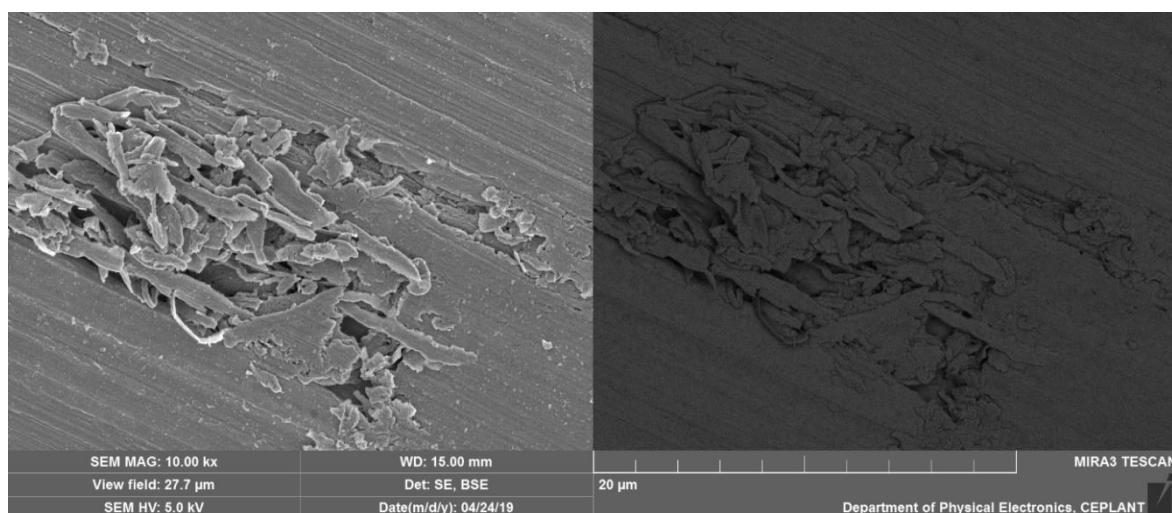
Tabulka 2 *Vyhodnocení AAS*

| Prvek | Zastoupení v hmot. % | | | |
|--------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| | Hliníkový materiál referenční | Hliníkový materiál kontaminovaný | Měděný materiál referenční | Měděný materiál kontaminovaný |
| Kyslík | 57,57 | 74,44 | 10,65 | 17,16 |
| Hliník | 42,43 | 25,56 | - | - |
| Měď | - | - | 89,35 | 82,84 |

U měděného materiálu vlivem působení ozonu došlo taktéž ke znehodnocení materiálu. Na povrchu referenčního materiálu byly nalezeny malé trhliny, které byly způsobeny při výrobě (lisování za tepla). Tyto trhliny se po reakci s ozonem výrazně zvětšily. Rozdíl hodnot zastoupení kyslíku a mědi nebyl tak výrazný. Zvýšený obsah kyslíku mohl být způsoben ulpěním v trhlínách.



Obrázek 25 *Nepracovaný měděný materiál*



Obrázek 26 *Měděný materiál kontaminován ozonem*

5 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce byla zaměřena na studium reakcí ozonu s povrchem kovových materiálů. Byl sledován vznik ozonu interakcí proudícího kyslíku s adsorbovaným ozonem na stěnách zkoumaných materiálů za různých experimentálních podmínek a následně zánik ozonu v závislosti na reakčním čase. Pro doplnění výsledků byla provedena skenovací elektronová mikroskopie s prvkovou analýzou.

V první sadě experimentů byl sledován vznik ozonu v závislosti na reakční době. Sledovaným materiálem byla ocel, ze které byl vyroben příslušný ozonizátor, měděná a hliníková trubička. Při experimentech docházelo k požadovaným povrchovým procesům. Výsledkem byl strmý nárůst koncentrace v krátkých časech a spolu s delšími reakčními časy koncentrace pozvolna klesala. Tyto výsledky byly porovnány s třetím experimentem, kdy pro vyfukování byl použit inertní plyn argon. Ve srovnání s použitím argonu docházelo k výrazně vyšším koncentracím. Rozdíl byl způsoben tím, že docházelo nejen k povrchovým reakcím, ale také k objemovým. Průběhy byly pro všechny materiály obdobné. Během experimentů bylo zjištěno, že zkoumané materiály nemají vliv na vznik ozonu.

V další sérii experimentů byla měřena koncentrace vzniklého ozonu v závislosti na změně průtoků argonu či kyslíku. Z výsledků je patrné, že s menšími průtoky roste koncentrace vznikajícího ozonu. Při použití kyslíku pro vyfukování docházelo ke vzniku ozonu o vyšších koncentracích v porovnání s použitým argonem. Znovu byla potvrzena objemová reakce ozonu s kyslíkem.

V poslední části byl prostudován zánik ozonu v různých reakčních časech. Koncentrace ozonu v tomto případě byla s rostoucím časem klesající. Při vyšších koncentracích tedy bylo dosaženo samovolného rozkladu ozonu. V tomto případě pro měděný materiál byly zaznamenány vyšší koncentrace. U hliníkového materiálu docházelo pravděpodobně ke vzniku oxidu hlinitého na povrchu, při čemž se vzniklý ozon spotřebovával.

Vznik vrstvy oxidu hlinitého na povrchu hlinitého materiálu byl potvrzen pomocí skenovacího elektronového mikroskopu a následné prvkové analýzy. U měděného materiálu byla zaznamenána koroze způsobena reakcí s ozonem.

Cíle práce byly splněny. Dekompozice ozonu není výrazně ovlivněná druhem materiálů. Jako pokračování této práce se nabízí studium dalších materiálů, a to nejen kovů, ale například různých plastů (PVC, silikon, PTFE). Další možností je sledovat teplotní závislosti dekompozice ozonu v různých materiálech.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] LIPPERT, Erich. *Ozónová vrstva Země: vznik, funkce, poškození a jeho důsledky, možnosti nápravy*. 1. Praha: Vesmír, 1995. ISBN 80-853-6861-7.
- [2] HORVÁTH, M., L. BILITZKY a J. HÜTTNER. *Ozone*. Budapest: Akadémiai Kaidó, 1985. ISBN 963 05 33588.
- [3] TOUŽÍN, Jiří. *Stručný přehled chemie prvků*. 1. Brno: Tribun EU, 2008. Knihovnicka.cz. ISBN 978-80-7399-527-0.
- [4] Co je ozon?. *Profi ozon* [online]. Praha: <https://profiozon.cz/>, 2019 [cit. 2019-05-17]. Dostupné z: <https://profiozon.cz/co-je-ozon/>
- [5] Aplikace ozónových technologií. *Provzdušňovací technologie firmy Aquatech Environmental Systems Ltd.* [online]. Praha: Aplikace O3, 2006 [cit. 2018-12-13]. Dostupné z: <http://www.aplikaceo3.cz/?page=3>
- [6] *Gas Encyclopedia Air Liquide* [online]. Air Liquide Group: © Air Liquide 2018, 2018 [cit. 2018-12-20]. Dostupné z: <https://encyclopedia.airliquide.com/>
- [7] *Vítej na Zemi...: Multimediální ročenka životního prostředí* [online]. CENIA, česká informační agentura životního prostředí, 2013 [cit. 2019-03-01]. Dostupné z: <http://vitejtenazemi.cenia.cz/cenia/>
- [8] JECH, Čestmír. *V zájmu života ochraňujme ozonovou vrstvu*. 2., rozš. vyd. Praha: Děti Země, 1993. ISBN 80-901-3554-4.
- [9] KOZUBEK, Michal. *Ozónová díra - ohrožení pro lidstvo?: Poškození ozonoféry a jeho důsledky aneb Kdo vykopal ozonovou díru a kdo do ní spadne*. Brno: CCB, 1993. ISBN 80-858-2503-1.
- [10] Mobilní úpravna vody. *AquaOzon* [online]. Mírové náměstí 65, 432 01 Kadaň: F & R, s.r.o., 2013 [cit. 2018-12-15]. Dostupné z: <http://www.aquaozon.cz/aquaozon-32-mobilni-upravna-vody>
- [11] Ozon verzus chlór. *Profi ozon s.r.o.* [online]. Praha: Praha, 2013 [cit. 2018-12-20]. Dostupné z: <https://profiozon.cz/ozon-verzus-chlor/>

- [12] BAILEY, Philip. The Reactions Of Ozone With Organic Compounds. *Chemical Reviews*. 1958, **58**(5), 925-1010. DOI: 10.1021/cr50023a005. ISSN 0009-2665. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr50023a005>
- [13] KOGELSCHATZ, Ulrich. Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications: their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma chemistry and plasma processing*. Springer, 2003, **23**(1), 1-46. ISSN 0272-4324.
- [14] ŠTAHEL, P. *Dielektrické bariérové výboje a jejich aplikace*. Brno, 2012. Habilitační práce. MASARYKOVA UNIVERZITA Přírodovědecká fakulta.
- [15] MAZÁNKOVÁ, V. *Plazmochemické procesy a jejich aplikace*. Brno, 2018. Habilitační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [16] Vznik ozonu. *TRIOTECH s.r.o.: Technologie čisté vody* [online]. Uherské Hradiště, 2019 [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: <https://www.triotech.cz/o-ozonu/vznik-ozonu>
- [17] *Samostatný výboj v plynu za atmosférického a za sníženého tlaku*. Encyklopedie fyziky, 2006-2019. Dostupné také z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/283-samostatny-vyboj-v-plynu-za-atmosferickeho-a-za-snizeneho-tlaku#>
- [18] MAZÁNKOVÁ, V., J. MANDUCHOVA, J. MIERNA, F. KRČMA a D. TRUNEC. Study of O₂ and O₃ Surface Reactions in Ozonizer. *IEEE* [online]. 2017, (17) [cit. 2019-05-21]. DOI: 978-1-5386-1943-8. Dostupné z: <https://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=8267736>
- [19] BATAKLIEV, Todor, Vladimir GEORGIEV, Metody ANACHKOV, Slavcho RAKOVSKY a Slavcho RAKOVSKY. Ozone decomposition. *Interdisciplinary Toxicology*. 2014, **7**(2), 47-59. DOI: 10.2478/intox-2014-0008. ISSN 1337-9569. Dostupné také z: <http://content.sciendo.com/view/journals/intox/7/2/article-p47.xml>
- [20] Nejznámější materiál oxidové keramiky. *CeramTec: The ceramic experts* [online]. Germany, 2019 [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <https://www.ceramtec.cz/ceramic-materials/>
- [21] CRAFTTECH industries: Top 8 ozone safe plastics. *CRAFTTECH industries* [online]. NY, Hudson, 2019 [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: <http://www.craftechind.com/top-8-ozone-safe-plastics/>

- [22] PEEK. *Polyflour: specialist in PTFE* [online]. Nizozemsko, Minervum: Polyflour Plasty bv, 2019 [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: <https://www.polyflour.nl/en/materials/peek/>
- [23] PTFE (polytetrafluorethylen). *Polyflour: specialist in PTFE* [online]. Nizozemsko, Minervum, 2019 [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: <https://www.polyflour.nl/en/materials/ptfe/>
- [24] JIRÁSEK, J. a M. VAVRO. *Nerostné suroviny a jejich využití: Sklo* [online]. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008 [cit. 2019-05-08]. ISBN 978-80-248-1378-3. Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/index.html>
- [25] *Studium generace ozónu: Výukový materiál pro praktikum z fyziky plazmatu*. Masarykova univerzita Brno; Přírodovědecká fakulta, 2016. Dostupné také z: https://is.muni.cz/el/1431/jaro2016/F8720/um/Studium_generace_ozonu.pdf
- [26] MAJEWSKI, J. Methods for measuring ozone concentration in ozone-treated water. *Prz Elektrotech (Electr Rev)*. 2012, **88**, 253-255.
- [27] BADER, H. a J. HOIGNÉ. Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Research*. 1981, **15**(4), 449-456. DOI: 10.1016/0043-1354(81)90054-3. ISSN 00431354. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0043135481900543>
- [28] ŠTELCL, J. *Vysokofrekvenční výboje a plazmochemické reakce: Folia Facultatis Scientiarum Naturalium Universitatis Purkynianae Brunensis: Physica*. Univerzita J.E. Purkyně v Brně, 1988. Dostupné také z: <https://books.google.cz/books?id=v6EgAQAAIAAJ>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

| | |
|-----------|---------------------------------|
| UV | ultrafialové záření |
| THM | trihalomethan |
| CT | výpočetní tomografie |
| PEEK | polyetheretherketon |
| PTFE | polytetrafluorethylen |
| PVC | polyvinylchlorid |
| SEM | skenovací elektronový mikroskop |
| λ | vlnová délka |
| σ | absorpční účinný průřet |
| N_0 | Loschmidsovo číslo |
| I_0 | intenzita dopadajícího záření |
| I | intenzita prošlého záření |
| k | absorpční koeficient |
| l | dráha paprsku |
| t | reakční doba |